






**SMOKE-PERMEABLE POLYAMIDE-BASED FOOD CASING**






**Patent number:** WO02094023  
**Publication date:** 2002-11-28  
**Inventor:** DELIUS ULRICH (DE); SCHMIDT MICHAEL (DE)  
**Applicant:** KALLE GMBH & CO KG (DE); DELIUS ULRICH (DE); SCHMIDT MICHAEL (DE)  
**Classification:**  
- **International:** **A22C13/00; A22C13/00;** (IPC1-7): A22C13/00  
- **europaean:** A22C13/00D  
**Application number:** WO2002EP05128 20020510  
**Priority number(s):** DE20011025207 20010518

**Also published as:**

 WO02094023 (A3)  
 EP1424904 (A3)  
 EP1424904 (A2)  
 US2004142127 (A1)  
 DE10125207 (A1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 EP0573306  
 EP0962145  
 US4501861  
 US4952431  
 WO0040093

more &gt;&gt;

**Report a data error here****Abstract of WO02094023**

The invention relates to a smoke-permeable, seamless, tubular, polyamide-based food casing, comprising a mixture consisting of an aliphatic polyamide and/or an aliphatic copolyamide, an aliphatic and/or partially aromatic polyamide and/or an aliphatic and/or partially aromatic copolyamide, which is modified with glycol or polyglycol, and a bubbling agent. The casing contains bubbles or vacuoles which distinctively improve smoke permeability. Said casing is particularly suitable as artificial casing for smoked sausages.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK ( )**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/094023 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A22C 13/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/05128**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
101 25 207.2 18. Mai 2001 (18.05.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **KALLE GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Rheingaus-  
trasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DELIUS, Ulrich**  
[DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt (DE).  
**SCHMIDT, Michael** [DE/DE]; Vollradser Allee 5, 65375  
Oestrich-Winkel (DE).

(74) Anwälte: **PLATE, Jürgen** usw.; Patentanwaltskanzlei  
Zounek, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **SMOKE-PERMEABLE POLYAMIDE-BASED FOOD CASING**

(54) Bezeichnung: **RAUCHDURCHLÄSSIGE NAHRUNGSMITTELHÜLLE AUF POLYAMIDBASIS**

(57) Abstract: The invention relates to a smoke-permeable, seamless, tubular, polyamide-based food casing, comprising a mixture consisting of an aliphatic polyamide and/or an aliphatic copolyamide, an aliphatic and/or partially aromatic polyamide and/or an aliphatic and/or partially aromatic copolyamide, which is modified with glycol or polyglycol, and a bubbling agent. The casing contains bubbles or vacuoles which distinctively improve smoke permeability. Said casing is particularly suitable as artificial casing for smoked sausages.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine rauchdurchlässige, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle auf Polyamidbasis, die ein Gemisch aus einem aliphatischen Polyamid und/oder einem aliphatischen Copolyamid, einem aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamid oder einem aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamid, das jeweils modifiziert ist mit Glykol oder Polyglykol, und einem Blasenbildner umfasst. Die Hülle enthält Blasen oder Vakuolen, die die Rauchdurchlässigkeit deutlich verbessern. Sie ist damit besonderes geeignet als künstliche Wursthülle für geräucherte Wurstsorten.

WO 02/094023 A2

## Rauchdurchlässige Nahrungsmittelhülle auf Polyamidbasis

Die vorliegende Erfindung betrifft eine rauchdurchlässige, nahtlose, schlauchförmige, biaxial orientierte und thermofixierte Nahrungsmittelhülle auf Polyamidbasis. Sie ist besonders geeignet als künstliche Wursthülle für geräucherte Wurstsorten.

5

Zur Herstellung von geräucherten Wurstwaren sind bisher hauptsächlich Hüllen auf Basis von regenerierter Cellulose oder von Kollagen eingesetzt worden. Die Herstellung dieser Hüllen ist jedoch technisch aufwendig. So werden Cellulosehüllen in der Regel nach dem Viskoseverfahren hergestellt. In diesem Verfahren wird Cellulose zunächst mit Hilfe von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) in Cellulosexanthogenat umgewandelt. Die dabei entstehende sogenannte Viskoselösung muß zunächst mehrere Tage reifen, bevor sie den Darmspinnmaschinen zugeleitet wird. Diese Maschinen bestehen im wesentlichen aus einer Spinndüse, Fällbädern, Wasch- und Präparationsbädern sowie Trockenstationen.

10

15

In den Fällbädern wird das Cellulosexanthogenat zu Cellulose regeneriert. Kollagendärme, auch bezeichnet als Hautfaserdärme, bestehen aus gehärtetem Bindegewebeisseiweiß. Bei ihrer Herstellung wird zunächst Bindegewebe aus Tierhäuten mechanisch zerkleinert und chemisch aufgeschlossen. Die dabei entstehende homogenisierte Masse wird dann in einem Trocken- oder Naßspinnverfahren weiterverarbeitet. Im Naßspinnverfahren wird die Kollagenmasse nach dem Extrudieren durch eine Ringdüse in einem koagulierend wirkenden Fällbad regeneriert (G. Effenberger, Wursthüllen - Kunstdarm, Holzmann-Buchverlag, Bad Wörishofen, 2. Aufl. [1991] S. 21 - 27).

20

25

Cellulose- und Kollagenhüllen sind nicht nur für Rauch, sondern auch für Wasserdampf sehr gut durchlässig. Die Durchlässigkeit beträgt allgemein mehr als  $500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ . Durch die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle trocknet die Wurst jedoch in unerwünschter Weise aus, wenn sie einige Zeit gelagert wird.

Hüllen für ungeräucherte Wurstwaren werden heute in großem Umfang aus thermoplastischen Kunststoffen hergestellt. Übliche Kunststoffe sind Polyamide, Polyester und Vinylchlorid-Copolymere. Die Hüllen können ein- oder mehrschichtig hergestellt werden. In den mehrschichtigen Hüllen sind häufig noch Schichten aus Polyolefin vorhanden. Der entscheidende Vorteil dieser Hüllen liegt in der technisch relativ einfachen und kostengünstigen Herstellung. Hüllen aus thermoplastischem Kunststoff haben eine Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) von etwa 3 bis 20 g/m<sup>2</sup> · d. Sie sind damit deutlich weniger durchlässig als Hüllen aus regenerierter Cellulose oder Kollagen. Wurstwaren in einer solchen Hülle verlieren daher bei der Lagerung deutlich weniger an Gewicht. Aus thermoplastischem Kunststoff, etwa aus Polyamid, hergestellte Hüllen wurden bisher allgemein für nicht rauchdurchlässig und damit nicht räucherbar gehalten.

Es hat jedoch auch bereits einige räucherbare Kunststoffhüllen beschrieben. So ist in der EP-A 139 888 ein Verfahren zum Räuchern von Lebensmitteln in einer Hülle aus aliphatischem Polyamid offenbart. Das Polyamid nimmt mindestens 3, bevorzugt mindestens 5 % seines Gewichts an Wasser auf. Geräuchert wird daher in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf, was eine klimageregelte Räucher- kammer erfordert.

Eine räucherbare Folie zur Verpackung von Lebensmitteln ist auch in der EP-A 217 069 beschrieben. Sie umfaßt mindestens eine Schicht, die aus einem Gemisch von Polyamid, einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und Polyolefin besteht, wobei die Bestandteile der Schicht in einem bestimmten Gewichtsverhältnis stehen müssen. Die Schicht hat eine Wasserdampfdurchlässigkeit von weniger als 40 g/m<sup>2</sup> · d bei einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 90 %. Problematisch ist die Herstellung der Hülle. Polyamide haben einen hohen Schmelzpunkt. So hat PA 6 einen Schmelzpunkt von 220 °C, PA 66 sogar von 260 °C. Das EVOH beginnt sich dagegen bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu zersetzen. Bei der Herstellung der Folie ist die Einstellung der richtigen Extrusionstemperatur damit entsprechend kritisch.

Es besteht damit nach wie vor die Aufgabe, eine Kunststoffhülle zur Verfügung zu stellen, die für Rauch eine sehr gute Durchlässigkeit aufweist, ohne daß besondere Bedingungen (bestimmte Luftfeuchtigkeit, bestimmte Temperatur usw.) beim Räuchern eingehalten werden müssen. Insbesondere soll eine Räucherung unter den bei der Brühwurstherstellung üblichen Bedingung möglich sein, d.h. es soll Heißrauch eingesetzt werden können. Zudem soll es möglich sein, die Brühwurst gleichzeitig zu erhitzen und zu räuchern. Die darüber hinaus kostengünstig und einfach herstellbar ist. Insbesondere sollen bei der Extrusion keine Zersetzungserscheinung auftreten. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle soll deutlich unterhalb von  $500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$  betragen, damit die Nahrungsmittel nach dem Räuchern möglichst wenig austrocknen.

Gefunden wurde nunmehr, daß sich die Aufgabe lösen läßt mit einer Hülle, die mit einem Gemisch hergestellt ist, das aliphatisches Polyamid und/oder aliphatisches Copolyamid, ein mit Glykol oder Polyglykol modifiziertes Polyamid und einen Blasenbildner umfaßt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine rauchdurchlässige, nahtlose, schlauchförmige, biaxial orientierte und thermofixierte Nahrungsmittelhülle auf Polyamidbasis, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Gemisch umfaßt aus

- mindestens einem aliphatischen Polyamid und/oder mindestens einem aliphatischen Copolyamid,
- mindestens einem aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamid oder mindestens einem aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamid, das jeweils modifiziert ist mit Glykol oder Polyglykol, und
- mindestens einem Blasenbildner.

Das aliphatische Polyamid oder Copolyamid ist bevorzugt Poly( $\epsilon$ -caprolactam), auch bezeichnet als PA 6, ein Copolyamid aus Hexamethylendiamid und Adipinsäure (= Poly(hexamethylenadipamid) oder PA 66), ein Copolyamid aus

Hexamethyldiamin und Dodecandisäure (= PA 612) oder Polyamid 6/66. Der Anteil des aliphatischen (Co-)Polyamids beträgt allgemein 50 bis 94 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

5

Das glykol- oder polyglykolmodifizierte Polyamid oder Copolyamid umfaßt in einer bevorzugten Ausführungsform

a) mindestens einen Amidanteil mit Einheiten

10

a1) aus mindestens bifunktionellen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Aminen (speziell Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin) und

15

aus mindestens bifunktionellen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren (speziell Adipinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Isophthalsäure oder Trimellitsäure), oder

a2) aus aliphatischen Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, oder deren Lactamen (speziell  $\epsilon$ -Caprolactam oder  $\omega$ -Laurinlactam) oder

20

a3) Mischungen von a1) und a2) und

25

b) mindestens einen Glykol- oder Polyglykolanteil mit Einheiten

b1) aus einem mindestens bifunktionellen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Alkohol mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen (speziell Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol oder Trimethylolpropan) oder

30

- b2) aus mindestens einem Oligo- oder Polyglykol aus einem der in b1) genannten Alkohole (speziell Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol oder Poly(1,2-propylenglykol)) oder
- 5 b3) aus mindestens einem aliphatischen Oligo- oder Polyglykol der in b2) genannten Art, deren endständige Hydroxygruppen durch Aminogruppen ersetzt sind (<sup>®</sup>Jeffamine) oder
- b4) aus eine Mischung von b1), b2) und/oder b3) oder
- 10 b5) aus einem esterhaltigen polyglykolischen Anteil, gebildet aus mindestens bifunktionellen, aliphatischen Alkoholen (speziell Ethylenglykol oder 1,2-Propylenglykol) und mindestens zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren (speziell Adipinsäure, Sebacinsäure oder Isophthalsäure) oder
- 15 b6) aus einer Mischung von b1), b2) und/oder b5).
- 20 Vorzugsweise enthält das modifizierte Polyamid neben den genannten Bestandteilen keine weiteren.
- Die polyglykolischen Anteile umfassen vorzugsweise jeweils 5 bis 20 Glykoleinheiten, bevorzugt 7 bis 15 Glykoleinheiten, besonders bevorzugt etwa 10
- 25 Glykoleinheiten. Das genannte modifizierte (Co-)Polyamid ist demgemäß bevorzugt ein Blockcopolymer.
- Der Anteil an glykol- oder polyglykolmodifizierten Polyamiden beträgt allgemein 5 bis 49 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 38 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35
- 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Glykol- oder polyglykolmodifizierte Polyamide sind bekannt und beispielsweise in der US-A 4,501,861 beschrieben.



Die Blasenbildner sind partikelförmige Substanzen, die sich in 2 Gruppen einteilen lassen. Zum einen sind es praktisch inerte Substanzen, die beim Verstrecken der Hülle Vakuolen hervorrufen, zum anderen reaktive Substanzen, die unter der Einwirkung von Hitze und/oder Strahlung ein Gas generieren, das Blasen in der Folie bildet.

Zu der erstgenannten Gruppe gehören feinkörnige, anorganische Partikel, die eine relativ geringe Haftung zu den in der Hülle eingesetzten Polymeren aufweisen. Das sind beispielsweise Partikel aus Calciumcarbonat, aus Bariumsulfat oder aus Eisen(III)oxid. Bei der Verstreckung der Hülle bilden sich um die Partikel herum Vakuolen.

Zur zweiten Gruppe gehören feinkörnige, anorganische oder organische Stoffe (Treibmittel), die Kohlendioxid oder andere Gase hervorbringen, wenn sie erhitzt oder bestrahlt werden. Gut geeignet sind beispielsweise Natriumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbamat, Azodicarbonamid oder Zitronensäure. Besonders bevorzugt sind Treibmittel, die vollständig in gasförmigen Produkte zerfallen. Die von dem Treibmittel gebildeten Gase erzeugen allgemein kugelförmige, linsenförmige oder oval geformte Blasen. Es können auch Mischungen mit jeweils mindestens einem der genannten inerten und reaktiven Blasenbildner verwendet werden. Die Blasenbildner werden bevorzugt in Form eines Masterbatches eingesetzt. Als Trägermaterial für das Masterbatch sind beispielsweise Polyamide (insbesondere aliphatische Copolyamide) oder ein Wachs geeignet.

Der Anteil an Blasenbildner(n) beträgt allgemein 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

Gegebenenfalls enthält die Hülle noch übliche Additive, wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Antiblockpigmente, anorganische oder organische Farbpigmente.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der nahtlosen, schlauchförmigen Hülle. Die Herstellung erfolgt allgemein durch Extrusionsverfahren, die dem Fachmann an sich bekannt sind. Dabei wird das oben beschriebene Gemisch in einem Extruder aufgeschmolzen, plastifiziert und gleichzeitig verdichtet. Die reaktiven Blasenbildner können dabei bereits zerfallen, wobei die entstehenden Gase aufgrund des hohen Drucks im Extruder jedoch noch keine Blasen bilden können. Die Schmelze wird dann durch eine Ringdüse extrudiert. Dabei bildet sich ein Primärschlauch mit einer relativ hohen Wandstärke. Durch die plötzliche Entspannung nach der Extrusion können gegebenenfalls in dem Polymermaterial vorhandene Gase expandieren und Blasen bilden. Der Primärschlauch wird anschließend rasch abgekühlt, um den amorphen Zustand der Polymere einzufrieren. Anschließend wird er dann wieder erwärmt auf die zum Verstrecken erforderliche Temperatur, beispielsweise etwa 80 °C. Verstreckt wird der Schlauch dann in Längs- und in Querrichtung, was vorzugsweise in einem Arbeitsgang durchgeführt wird. Die Längsverstreckung wird üblicherweise mit Hilfe von 2 Quetschwalzenpaaren mit steigender Antriebsgeschwindigkeit vorgenommen; die Querverstreckung wird allgemein durch einen von innen auf die Wände des Schlauches wirkenden Gasdruck bewirkt. Das Flächenstreckverhältnis (das ist das Produkt aus Längs- und Querstreckverhältnis) beträgt liegt allgemein bei etwa 6 bis 18, bevorzugt bei etwa 8 bis 11.

Es war überraschend, daß sich bei diesen relativ geringen Flächenstreckverhältnissen bereits Vakuolen um die inerten Blasenbildner herum bilden. Weiterhin war unerwartet, daß weder die inerten noch die reaktiven Blasenbildner beim Verstrecken den Schlauch platzen oder aufreißen lassen. Die Blasen und/oder Vakuolen steigern die Rauchdurchlässigkeit der Hülle deutlich.

Nach dem Verstrecken wird der Schlauch vorzugsweise noch thermofixiert. Damit lassen sich die gewünschten Schrumpfeigenschaften exakt einstellen. Schließlich wird der Schlauch abgekühlt, flachgelegt und aufgewickelt.

In einer besonderen Ausführungsform wird der Schlauch anschließend verkrantzt. Dazu wird der Schlauch aufgeblasen, einseitig erwärmt (in der Regel berührungslos durch Strahlungshitze) und dann in erwärmtem Zustand gebogen, so daß er eine ring- oder spiralförmige Form annimmt. Verfahren und Vorrichtungen zum Verkrantzen sind dem Fachmann allgemein bekannt und auch in der Patentliteratur beschrieben.

Bei der Herstellung der in den nachfolgenden Beispielen genannten Hüllen wurden die folgenden Ausgangsmaterialien eingesetzt:

(Poly-)Glykol-modifizierte Polyamide (PAG):

PAG1: Copolymer auf Basis von Hexamethyldiamin, Adipinsäure, Sebacinsäure und Polyethylenglykol (mit durchschnittlich etwa 10 Ethylenglykol-Einheiten); Schmelzpunkt 210 °C (bestimmt durch Differential Scanning Calorimetry, DSC), ®Grilon FE 7012 der Ems-Chemie AG,

PAG2: Copolymer auf Basis von Hexamethyldiamin, Adipinsäure, Butan-1,4-diol und Diethylenglykol; Schmelzpunkt 166 °C (bestimmt durch DSC), BAK 402-005 der Bayer AG,

PAG3: Copolymer auf Basis von ε-Caprolactam und Polyethylenglykol; Schmelzpunkt: 158 °C (bestimmt durch DSC), ®Pebax MV 1074 der Elf Atochem S.A.)

Aliphatisches Polyamid (PA):

PA1: Polyamid 6 mit einer relativen Viskosität von 4 (gemessen in 96 %iger Schwefelsäure), ®Ultramid B4 der BASF AG

PA2: Polyamid 6/66 (Gewichtsverhältnis 85 : 15 Gewichtsteile) mit einer relativen Viskosität von 4 (gemessen in 96%iger Schwefelsäure),  
®Ultramid C4 der BASF AG

5 Blasenbildner (BB):

BB1: Masterbatch aus 50 Gew.-% feinstkörnigem Calciumcarbonat und 50 Gew.-% Polyamid 6 (wie PA1); HT-MAB-PA 9098 von Fa. Treffert, Bingen)

10

BB2: Masterbatch aus 25 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 75 Gew.-% Polyamid 6 (wie PA1); 5017-BN-72 von Wilson Color

15

BB3: Masterbatch auf Wachsbasis, enthaltend Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure (beide zusammen 40 Gew.-%), ®Hydrocerol 450 der Clariant Masterbatch GmbH,

20

Prozente sind in den folgenden Beispielen Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

25

Ein Gemisch aus 35 % PAG1, 30 % PA1, 27 % PA2, 4 % BB1 und 4 % BB2 wurde in einem Einschneckenextruder bei 240 °C zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und bei gleicher Temperatur durch eine Ringdüse zu einem Primärschlauch extrudiert. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur (etwa 70 °C) erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Preßluft biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Durch die Thermofixierung reduzierte sich die Querverstreckung um etwa 10 %. Die fertige Hülle wies Vakuolen um die Partikel herum auf.

30

Die Streckverhältnisse der fertigen Nahrungsmittelhüllen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Wandstärke der fertigen Hülle betrug in diesem wie auch in allen folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen jeweils 25 µm.

5      Beispiel 2

Ein Gemisch aus 30 % PAG 1, 32 % PA1, 32 % PA2, 4 % BB2 und 2 % BB3 wurde wie im Beispiel 1 beschrieben plastifiziert und extrudiert. Unmittelbar nach Verlassen der Ringdüse bildeten sich in der Schmelze spontan kleinste geschlossene Blasen. Der Primärschlauch wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verstreckt und thermofixiert. Die Streckparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15      Beispiel 3

Eine Mischung aus 20 % PAG2, 10 Gew.-% PA1, 62 Gew.-% PA2 und 8 % BB1 wurde wie im Beispiel 1 zu einer biaxial verstreckten und thermofixierten, nahtlosen schlauchförmigen Hülle verarbeitet. Nach dem Verstrecken wies die Hülle Vakuolen auf.

20      Beispiel 4

Eine Mischung aus 20 % PAG 3, 66 % PA1, 10 % PA2 und 4 % BB1 wurde wie im Beispiel 1 zu einer biaxial verstreckten und thermofixierten, nahtlosen Hülle verarbeitet. Auch diese Hülle wies nach dem Verstrecken Vakuolen auf.

25      Vergleichsbeispiel 1 (ohne (poly-)glykol-modifiziertes Polyamid)

Ein Gemisch aus 60 % PA1, 30 % PA2 und 10 % BB1 wurde wie im Beispiel 1 beschrieben zu einer biaxial verstreckten und thermofixierten, nahtlosen Hülle verarbeitet. Die fertige Hülle enthielt Vakuolen.

30      Vergleichsbeispiel 2 (ohne Blasenbildner)

Ein Gemisch aus 30 % PAG 1 und 70 % PA2 wurde wie im Beispiel 1 beschrieben zu biaxial verstreckten und thermofixierten, nahtlosen Hülle verarbeitet. In der fertigen Hülle waren keine Blasen oder Vakuolen nachweisbar.

Tabelle 1

Beispiel	Primärschlauch- durchmesser [mm]	Gesamt- quer- reckgrad	Gesamt- längs- reckgrad	Durchmesser des fertigen Schlauches [mm]
1	14	2,83	2,88	40
2	14	2,83	2,88	40
3	16	3,13	2,62	50
4	17	3,23	2,62	55
V1	20	3,1	2,62	62
V2	14	3,23	2,62	45

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die weiteren Eigenschaften der Hüllen zusammengestellt.

Tabelle 2

Bei- spiel	Wasser- dampf- durch- lässig- keit) <sup>1</sup> [g/m <sup>2</sup> d]	Reißfestig- keit) <sup>2</sup> längs/ quer [N/mm <sup>2</sup> ]	Reißdeh- nung) <sup>2</sup> längs/ quer [N/mm <sup>2</sup> ]	Ergebnisse des Wurst-Fülltests) <sup>3</sup>			
				Prall- heit) <sup>4</sup>	Schäl- bar- keit) <sup>5</sup>	Rauch- farbe) <sup>6</sup>	Rauchge- schmack) <sup>7</sup>
1	75	100/110	85/95	1	1	7	8
2	73	120/145	95/100	1	1	7	8
3	50	90/95	100/110	1	1	5	5
4	49	80/100	115/175	2	1	5	6
V1	35	95/110	90/80	1	1	2	3
V2	41	---	---	1	2	3	4

Tabelle 2 zeigt, daß das Wurstbrät in den erfindungsgemäßen Hüllen nach dem Räuchern deutlich tiefer gefärbt ist und einen intensiveren Räuchergeschmack aufweist.

5 Erläuterungen zu den Prüfparametern in Tabelle 2:

- 10 )<sup>1</sup> Die Hülle wurde einseitig mit Luft einer relativen Feuchte von 85 % bei 23 °C beaufschlagt. Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte gemäß DIN 53122.
- 15 )<sup>2</sup> bestimmt gemäß DIN 53455 an 30 min lang gewässerten Proben von 15 mm Breite bei einer Einspannlänge von 50 mm
- 20 )<sup>3</sup> Hüllenabschnitte wurden 30 min lang gewässert, anschließend bei konstantem Fülldruck mit feinkörnigem Brühwurstbrät gefüllt und an den Enden mit Metallclips verschlossen. Dann wurden die Würste in einem Brühschrank mit Raucherzeuger 30 min lang mit rauchgesättigtem Wasserdampf bei 75 °C behandelt, anschließend 60 min. lang mit Wasserdampf ohne Rauch bei 80 °C gegart. Die Würste wurden an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in einem Kühlraum bei etwa 6 °C gelagert.
- 25 )<sup>4</sup> subjektives Urteil über Faltenfreiheit und Konsistenz der Würste (1 = einwandfrei, 3 = deutliche Faltenbildung)
- )<sup>5</sup> beurteilt wurde, wie sich die Hülle nach dem Einschneiden abringeln ließ (1 = einwandfrei; 5 = Brät bleibt vollflächig an der Innenseite der Hülle hängen)
- )<sup>6</sup> Maß für die Braunfärbung der Brätoberfläche nach dem Abschälen der Hülle (10 = sehr dunkle Farbe, wie bei Würsten in Cellulosehülle; 0 = kein Farbunterschied zum Innern des Bräts)
- )<sup>7</sup> subjektives Urteil aus Verkostungstest durch eine Reihe von 4 Probanden (10 = sehr starker Rauchgeschmack, wie bei Würsten in Cellulosehülle; 0 = kein Rauchgeschmack, wie bei ungeräucherter Brühwurst)

Patentansprüche

1. Rauchdurchlässige, nahtlose, schlauchförmige, biaxial orientierte, thermofixierte Nahrungsmittelhülle auf Polyamidbasis, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Gemisch umfaßt aus
- 5
- mindestens einem aliphatischen Polyamid und/oder mindestens einem aliphatischen Copolyamid,
  - mindestens einem aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamid oder mindestens einem aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamid, das jeweils modifiziert ist mit Glykol oder Polyglykol, und
  - mindestens einem Blasenbildner.
- 10
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische Polyamid oder Copolyamid Polamid 6, Polyamid 66, Polyamid 612 oder Polyamid 6/66 ist.
- 15
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des aliphatischen (Co-)Polyamids 50 bis 94 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.
- 20
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das glykol- oder polyglykolmodifizierte Polyamid oder Copolyamid
- 25
- a) mindestens einen Amidanteil mit Einheiten
    - a1) aus mindestens bifunktionellen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Aminen und
- 30



aus mindestens bifunktionellen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren, oder

a2) aus aliphatischen Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, oder deren Lactamen oder

a3) Mischungen von a1) und a2) und

b) mindestens einen Glykol- oder Polyglykolanteil mit Einheiten

b1) aus einem mindestens bifunktionellen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Alkohol mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder

b2) aus mindestens einem Oligo- oder Polyglykol aus einem der in b1) genannten Alkohole oder

b3) aus mindestens einem Oligo- oder Polyglykol der in b2) genannten Art, deren endständige Hydroxygruppen durch Aminogruppen ersetzt sind oder

b4) aus eine Mischung von b1), b2) und/oder b3) oder

b5) aus einem esterhaltigen polyglykolischen Anteil, gebildet aus mindestens bifunktionellen, aliphatischen Alkoholen und mindestens zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder

b6) aus einer Mischung von b1), b2) und/oder b5)

umfaßt.

5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an glykol- oder polyglykolmodifizierten Polyamiden 5 bis 49 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 38 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.

6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Blasenbildner eine praktisch inerte,

partikelförmige Substanz ist, die beim Verstrecken der Hülle Vakuolen hervorruft.

- 5 7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Blasenbildner aus Calciumcarbonat, Bariumsulfat oder Eisen(III)oxid besteht.
- 10 8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Blasenbildner eine reaktive, partikelförmige Substanz ist, die unter der Einwirkung von Hitze und/oder Strahlung ein Gas generiert, das Blasen in der Hülle hervorruft.
- 15 9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive Blasenbildner aus Natriumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbamat, Azodicarbonamid oder Zitronensäure besteht.
- 20 10. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Blasenbildner(n) 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.
- 25 11. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine ring- oder spiralförmige Form hat.
- 30 12. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem Flächenstreckverhältnis von 6 bis 18, bevorzugt 8 bis 11, verstreckt ist.
13. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als künstliche Wursthülle.